

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/537569

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/050670 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 15/00, 15/04, B01J 31/00, C07B 61/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013467

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 56 854.5 4. Dezember 2002 (04.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERHARDT, Jan, Kurt [DE/DE]; Brahmkamp 16, 26123 Oldenburg (DE). WÜRTHEIN, Ernst-Ulrich [DE/DE]; Fernholzstr. 21 A, 48159 Münster (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

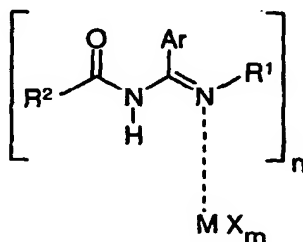
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: N'-SUBSTITUTED N-ACYLAMIDINE METAL TRANSITION COMPLEXES AND THEIR USE AS CATALYSTS

(54) Bezeichnung: N'-SUBSTITUIERTE N-ACYLAMIDIN - ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE UND DEREN VERWENDUNG ALS KATALYSATOREN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to N'-substituted N-acylamidine transition metal complexes of the general formula (I), wherein M represents a transition metal, selected from the group of metals including Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt, X represents Cl, Br, triflate, methane sulfonate or p-toluol sulfonate, m is 0, 1 or 2, n is 1, 2 or 3 and the radicals have the following meanings: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> is a straight-chain or branched, cyclic hydrocarbon group with 1 to 20 carbon atoms which can be mono or poly-unsaturated, an aromatic group with 3 to 6 chain members, which is linked directly or via a C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl or C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> alkylene group, whereby the mentioned groups can carry one or more substituents. Ar represents C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub> aryl or hetaryl with 5 to 10 ring members, whereby the mentioned groups can be substituted by C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl, C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> halogenalkyl, NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, OR<sup>3</sup> and/or halogen. The invention also relates to a method for producing this new class of metal transition complexes and their use as catalysts.

10 ring members, whereby the mentioned groups can be substituted by C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alkyl, C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> halogenalkyl, NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, OR<sup>3</sup> and/or halogen. The invention also relates to a method for producing this new class of metal transition complexes and their use as catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft N'-substituierte N-Acyamidin-Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel (I) in der M für ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt, X für Cl, Br, Triflat, Methansulfonat oder p-Toluolsulfonat, m für 0, 1 oder 2, n für 1, 2 oder 3 stehen und die Reste folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ein geradkettiger oder verzweigter, cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, ein aromatischer Rest mit 3 bis 6 Ringgliedern, der direkt oder über eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe gebunden ist, wobei die genannten Reste einen oder mehrere Substituenten tragen können. Ar C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl oder Hetaryl mit 5 bis 10 Ringgliedern, wobei die genannten Reste durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, OR<sup>3</sup> und/oder Halogen substituiert sein können. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Klasse von Übergangsmetallkomplexen und deren Verwendung als Katalysatoren.

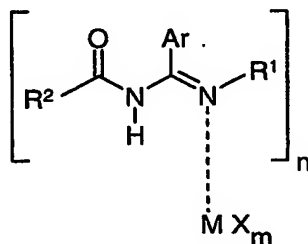
WO 2004/050670 A1

# N'-substituierte N-Acylamidin-Übergangsmetallkomplexe und deren Verwendung als Katalysatoren

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft N'-substituierte N-Acylamidin-Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I



10

in der

M für ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt

15

X für Cl, Br, Triflat, Methansulfonat oder p-Toluolsulfonat

m für 0, 1 oder 2,

20

n für 1, 2 oder 3

stehen und die Reste folgende Bedeutung haben:

25

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ein geradkettiger oder verzweigter, cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, ein aromatischer Rest mit 3 bis 6 Ringgliedern, der direkt oder über eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe gebunden ist, wobei die genannten Reste einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, OR<sup>3</sup>, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, Halogen, Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl tragen können,

30

R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe

durch O, NH oder  $\text{NR}^9$  ersetzt ist und  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gemeinsam auch  $-(\text{CH}_2)_y-$ , wobei y eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeutet, Hetaryl, oder Heteralkyl mit 5 bis 6 Ringgliedern im Heteroaromaten bedeutet,

- 5  $\text{R}^4, \text{R}^5$  und  $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, in dem eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch O, NH oder  $\text{NR}^9$  ersetzt ist und  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  bzw.  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  jeweils gemeinsam auch  $-(\text{CH}_2)_y-$ , wobei y eine ganze Zahl von 4 bis 7 ist, bedeuten können;
- 10  $\text{R}^7, \text{R}^9$  unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,
- 15 Ar  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl oder Hetaryl mit 5 bis 10 Ringgliedern, wobei die genannten Reste durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ ,  $\text{COOR}^6$ ,  $\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ,  $\text{Si}(\text{R}^7)_2\text{R}^8$ ,  $\text{OR}^3$  und/oder Halogen substituiert sein können.
- 20 Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Klasse von Übergangsmetallkomplexen und deren Verwendung als Katalysatoren für organische Reaktionen, insbesondere für Kupplungsreaktionen, bei denen neue Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen oder zwischen Kohlenstoffatomen und Heteroatomen geknüpft werden.
- 25 Organische und anorganische Übergangsmetallverbindungen sind als Reagenzien oder Katalysatoren in der modernen organischen Synthesechemie mittlerweile unverzichtbar. Auf den vielfältigen Reaktivitätsmustern Übergangsmetallorganischer Verbindungen basiert ein bedeutender Teil der heute als Werkzeuge bei der Synthese komplexer organischer Strukturen zur Verfügung stehenden Reaktionen. Besondere Bedeutung haben Synthesemethoden und Katalysatorsysteme erlangt, mit deren Hilfe sich neue Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen knüpfen lassen.
- 30 Diese sogenannten Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen haben unterdessen auch beträchtliche ökonomische Bedeutung gewonnen und sind deshalb noch wie vor Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen.
- 35 Der aktuelle Kenntnisstand zu Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen ist in zahlreichen Veröffentlichungen zusammengefasst. Exemplarisch sei hier auf F. Diederich et al., Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions, Wiley-VCH, Weinheim, 1998 und L. Brandsma et al., Ap-

plication of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis, Springer, New York, 1998 verwiesen. Eine aktuelle Übersicht gibt auch G. C. Fu et al. in Angew. Chem. 2002, 114, 4350 – 4386.

- 5 In den meisten bislang beschriebenen homogenen Übergangsmetall-Katalysatorsystemen wird das katalytisch aktive Übergangsmetall-Zentralatom durch Liganden mit schwachen Donor-Eigenschaften stabilisiert. Eine herausgehobene Stellung nehmen dabei Phosphin-Liganden, insbesondere tertiäre Phosphine ein. Eine erste jüngst entwickelte Alternative zu den oxidations- und temperaturempfindlichen Phosphin-Liganden stellen Ligandensysteme dar, deren Donor-Eigenschaften mittelbar oder unmittelbar auf Stickstoffatome zurückzuführen ist.
- 10 So beschreiben W. A. Herrmann et al. , Angew. Chem. 2002, 114, 1342 – 1363, N-heterocyclische Palladium-Dicarben-Verbindungen und deren Verwendung als Katalysator bei der Kupplung von donorsubstituierten Bromarenen mit Styrol.
- 15 Die EP-A-0 719 758 beschreibt die Herstellung aromatischer Olefine aus Halogenaromaten und Olefinen durch Heck-Reaktion in Gegenwart von Palladium-Komplexverbindungen als Katalysatoren, die als Liganden heterocyclische Carbene enthalten.
- 20 A. C. Hillier et al. beschreiben in J. Organomet. Chem. 2002, 653, 69 – 82 Palladiumkomplexe mit Monomeren Imidazol-1-yliden-Liganden, mit denen sich Bromaromaten mit Butylacrylat kupeln lassen.
- Einen zweizähligen Bipyrimidyl-Liganden zur Stabilisierung eines Palladiumkatalysators beschreiben M. R. Buchmeister et. al. in J. Organomet. Chem. 2001, 634, 39 – 46. Damit lassen
- 25 sich Kupplungsreaktionen von Styrol bzw. Ethylacrylat mit verschiedenen substituierten Bromarenen katalysieren.
- N-Acyl-N'-alkyl-Übergangsmetallkomplexe wurden bislang nicht beschrieben. N-Acylamidine sind hingegen bekannt. So beschreiben E.-U. Würthwein et al. in Eur. J. Inorg. Chem. 2000,
- 30 1739 – 1743 vier N-Acylamidinkupfer(II)-Komplexe bei denen das Kupferatom über den Acyl-Sauerstoff und den nicht-alkylierten Amidin-Stickstoff gebunden ist.
- Die gleiche Koordination weist ein von J. C. J. Bart et al., Inorganica Chimica Acta, 28 (1978), 201 – 210, beschriebener Nickel(II)-Komplex auf. Hierbei wird das Zentralatom von zwei anionischen N-Acylamidin-Liganden komplexiert.
- 35

Wegen der herausragenden wirtschaftlichen Bedeutung, die übergangsmetallkatalysierte C-C-verknüpfende Kupplungsreaktionen erlangt haben, besteht nach wie vor Bedarf an verbesserten

Katalysatorsystemen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei zum einen auf der Entwicklung von Katalysatoren mit höherer katalytischer Aktivität, die sich im großtechnischem Maßstab in höheren Umsatzzahlen und somit einer verbesserten Raum-Zeit-Ausbeute niederschlägt. Zum anderen besteht nach wie vor der Wunsch nach Katalysatoren mit geringer Substratspezifität, d.h. Katalysatoren, die geeignet sind, eine möglichst breite Substratpalette umzusetzen. Diese Katalysatoren sollen darüber hinaus leicht, kostengünstig und in großtechnischem Maßstab zugänglich sein.

Es wurde nun eine neue Klasse von Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel I wie eingangs definiert gefunden.

Die Reste  $R^1$  und  $R^2$  können dabei unabhängig voneinander ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, ein aromatischer Rest mit 6 bis 14 Ringgliedern, der direkt oder über eine  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl- oder  $C_2$ - bis  $C_6$ -Alkylengruppe gebunden sein kann sein. Beispielsweise können  $R^1$  bzw.  $R^2$  folgende Bedeutung besitzen:

$C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;

$C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl wie  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl (vorstehend genannt) oder unverzweigtes oder verzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecadecyl,

$C_2$ - bis  $C_6$ -Alkenyl: z.B. Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,

- 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl: z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;
- 10 Aryl: ein- bis dreikerniger aromatischer Carbocyclus mit 6 bis 14 Ringgliedern, wie z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl;

- C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl wie z.B. Phenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl oder 3-Phenylpropyl;

- 15 Diese Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gegebenenfalls substituiert sein, wobei die Substituenten in einem breiten Bereich variiert werden können. Insbesondere seien als mögliche Substituenten genannt:

- 20 C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl (wie vorstehend genannt) und darüber hinaus

- C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl: einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluor-
- 25 methyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-
- 30 (Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl und Nonafluorbutyl.

- Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch Substituenten wie Alkoxy- Alkoxycarbonyl- und/oder Amino-substituenten tragen, beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-
- 35 Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl oder NH<sub>2</sub>, Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino wie Dimethylamino oder Diethylamino oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino wie Methylamino oder Ethylamino. Die Reste R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> folgen den oben aufgeführten Definitionen und können darüber hinaus auch bedeuten:

- C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl: Phenyl und Naphthyl sowie 3- bis 6-gliedriges Heterocyclyl wie z.B. 2-Oxiranyl, 2-Oxetanyl, 3-Oxetanyl, 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydropyranyl, 3-Tetrahydropyranyl und 4-Tetrahydropyranyl, 2-Azirinyl, 2-, 3-Tetrahydropyranyl, 3-Tetrahydropyranyl und 4-Tetrahydropyranyl.

Die Reste R<sup>7</sup> und R<sup>9</sup> stehen unabhängig voneinander für wie oben definiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl.

- 10 Bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl wobei die Reste durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Trifluormethyl- und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituenten substituiert sein können.

- 15 Ganz besonders bevorzugte Reste R<sup>1</sup> sind verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl.

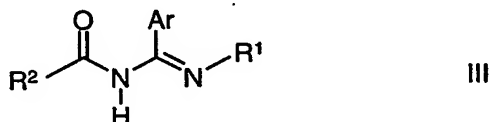
- R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, wobei die wie oben genannten aromatischen Reste durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl wie Trifluormethyl- oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy substituenten substituiert sein können.

- Der aromatische Rest des Amidin-Kohlenstoffs Ar kann breit variiert werden und steht für einen 5- bis 14-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy-, Trialkylsilyl- bzw. Diarylalkylsilyl- und/oder Trifluormethyl-Substituenten und/oder Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein kann. Bevorzugt steht Ar für einen 5 - bis 10-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Mögliche Beispiele hierfür sind z.B.: 2-Furyl, 3-Furyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Isotiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl; 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl; 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Isotiazolyl, 5- 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, und 1,3,4-Triazol-2-yl; 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-

- Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, die gegebenenfalls durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy-, Trialkylsilyl- bzw. Diarylalkylsilyl- und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl-Substituenten und/oder Halogen substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht Ar für einen 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Sauerstoff und/oder Stickstoff als Heteroatomen, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy-, Trialkylsilyl- wie Trimethylsilyl- und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl- wie Trifluormethyl-Substituenten und/oder Halogen substituiert sein kann.
- 10 Unter Halogen sind die Elemente Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod, insbesondere Fluor oder Chlor zu verstehen.

M steht bevorzugt für ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe der Metalle Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt, ganz besonders bevorzugt für Pd oder Pt.

- 15 Die Anzahl der in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen vorhandenen Liganden X richtet sich nach der Valenz des gewählten Zentralatoms und der Anzahl der vorhandenen Amidin-Liganden. In der allgemeinen Formel I nimmt m bevorzugt den Wert 1 oder 2 an.
- 20 Die Anzahl der in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen vorhandenen Amidin-Liganden der allgemeinen Formel III



- 25 richtet sich analog nach der Valenz des gewählten Zentralatoms und der Anzahl sowie der Ladung der vorhandenen Liganden X. In der allgemeinen Formel I bedeutet n bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 2.

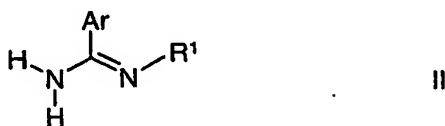
- Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen M für Pd, X für Cl, n für 2 und m für 2 steht. Aus der Gruppe dieser Verbindungen sind insbesondere jene bevorzugt, bei denen R<sup>1</sup> für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl das gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei Methyl-, Trifluormethyl- und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy substituenten substituiert sein kann, und R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei Methyl-, Trifluormethyl-, und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy substituenten substituiert sein kann oder für C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl wobei die aromatischen Reste durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, Trifluormethyl- und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-



genatome und/oder einen oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, Trifluormethyl- und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy substituenten substituiert sein können, steht.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von N'-substituierten N-Acylamidin-Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von N'-substituierten N-Acylamidinen mit geeigneten, üblicherweise in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen der jeweiligen Übergangsmetalle.

Die zur Synthese der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe benötigten N-substituierten Amidine der allgemeinen Formel II



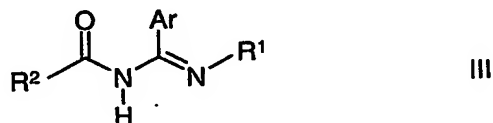
lassen sich nach T. Konakahara et al. (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1987, 1489 – 1494) sowie nach J. K. Eberhardt, Diplomarbeit, Universität Münster, 1999, durch Umsetzung von primären Aminen mit aromatischen Nitrilen herstellen. Dazu wird eine Lösung des primären Amins in einem etherischen Lösungsmittel wie etwa Ether oder Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Kühlung eine bezogen auf das eingesetzte Amin etwa äquimolare Menge einer zur Deprotonierung des Amins ausreichend starken Base zugegeben. Üblicherweise beträgt die Konzentration der Lösung des Amins zwischen etwa 0,5 und etwa 5 mol/l. Als Base eignen sich z.B. Alkylolithiumverbindungen oder Hydride, jeweils als solche oder in Form von Lösungen oder Suspensionen, bevorzugt n-Butyllithium in gelöster Form. Die Zugabe der Base erfolgt vorteilhafterweise unter Kühlung, üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von etwa –30°C, bevorzugt bei Temperaturen unter etwa –70°C.

Im Anschluss daran wird ebenfalls unter Kühlung eine bezogen auf das eingesetzte Amin ebenfalls etwa äquimolare Menge eines Nitrils zugetropft. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen unterhalb von –50°C, bevorzugt unterhalb von –70°C und ist üblicherweise nach 1 bis 2 h abgeschlossen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Wasser oder einem geeigneten protischen Lösungsmittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder wässrigen Gemischen derselben hydrolysiert.

Alternativ dazu lassen sich nach P. Luhhardt, Dissertation, Universität Münster, 1989, N-substituierte Amidine der allgemeinen Formel II herstellen, indem man zu einem Gemisch von wasserfreiem Aluminiumtrichlorid (AlCl<sub>3</sub>) und einer etwa äquimolaren Menge eines Nitrils unter Eiskühlung eine bezogen auf die beiden anderen Reaktanden etwa äquimolare Menge eines primä-

ren Amins zugibt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Temperaturen über 100°C, bevorzugt über 150°C erhitzt. Die Reaktion ist üblicherweise nach etwa 0,5 bis 3 h abgeschlossen.

- 5 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt vorteilhafterweise, indem man die Schmelze auf eine vorgekühlte verdünnte Mineralsäurelösung gießt, mit Aktivkohle versetzt und rührt. Nach Filtration und extraktiver Aufarbeitung werden die so hergestellten N-substituierten Amidine durch fraktionierende Destillation gereinigt.
- 10 Amidine der allgemeinen Formel II lassen sich beispielsweise zu N'-substituierten N-Acylamidinen der allgemeinen Formel III



- 15 acylieren, indem man das jeweilige N-substituierte Amidin in 2 M Natronlauge löst und bei einer Temperatur von unter 10°C und bezogen auf die Menge des eingesetzten Amidins etwa 0,8 bis etwa 1 Äquivalente eines geeigneten Acylierungsmittels als solches oder in gelöster Form, bevorzugt gelöst in Aceton, zugibt. Die Reaktion wird vorteilhaft bei Temperaturen von bis zu 10°C durchgeführt und ist üblicherweise nach 0,5 bis 4 h abgeschlossen. Die so herstellbaren N'-
- 20 substituierten N-Acylamidine der allgemeinen Formel III werden, je nach Beschaffenheit, abgesaugt, gewaschen und getrocknet oder extraktiv aufgearbeitet und fraktionierend destilliert.

- N'-substituierte N-Acylamidine der allgemeinen Formel III eignen sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren der allgemeinen Formel I. Dazu stellt man zweckmäßigerweise
- 25 eine etwa 0,05 bis etwa 0,5 molare Lösung eines Amidins der allgemeinen Formel III und einer löslichen Übergangsmetallverbindung, bevorzugt Verbindungen von Palladium oder Platin wie z.B. Palladium(II)-acetylacetonat, Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid, Dibenzyliden-palladium (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>), Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid, Platin(II)-acetylacetonat oder Platin(II)-bis-benzonitril)-chlorid in einem mäßig polaren, aprotischen organischen Lösemittel her. Bevorzugt
- 30 verwendet man dazu halogenierte Lösungsmittel wie z. B. Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan oder aromatische Lösungsmittel wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder Gemische aus den genannten Lösungsmitteln. Die so erhaltenen Lösungen werden mit einer geeigneten Menge eines weniger polaren, vom zunächst gewählten Lösemittel oder Lösemittelgemischs verschiedenen Lösungsmittels überschichtet. Bevorzugt sind dabei halogenfreie organische
- 35 Lösungsmittel mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt etherische Lösungsmittel mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie z.B. Diethylether oder Dibutylether.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man N'-substituierte N-Acylamidin-Palladium(II)-komplexe der allgemeinen Formel I indem man 0,1 mmol eines N-Acylamidins der allgemeinen Formel III mit 0,05 mmol (bezogen auf die Anzahl der Palladiumäquivalente) einer löslichen Pd(II)-Verbindung, bevorzugt Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid, in etwa 0,5 bis etwa 3ml eines polaren halogenierten Lösungsmittels, bevorzugt in Dichlormethan oder Chloroform löst und mit etwa 2 bis etwa 20 ml eines etherischen Lösungsmittels, bevorzugt Diethylether, überschichtet.
- 10 Unter Lagerung bei Temperaturen zwischen 0 und 40°C kristallisieren die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe aus der Lösung aus. Die Kristallisationsdauer kann breit variieren und liegt üblicherweise zwischen 1 h und 5 Tagen. Die in der Regel luftstabilen Kristallisate werden abgesaugt und getrocknet.
- 15 N'-substituierte N-Acylamide der allgemeinen Formel III eignen sich auch zur Herstellung von Lösungen der Katalysatoren der allgemeinen Formel I. Dazu stellt man zweckmäßigerweise eine etwa 0,0008 bis 0,5 molare Lösung des Amidins der allgemeinen Formel III und einer löslichen Übergangsmetallverbindung, bevorzugt Verbindungen von Palladium der Platin wie z.B. Palladium(ii)-acetylacetonat, Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid, Dibenzyliden-palladium ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ),
- 20 Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid, Platin(II)-acetylacetonat oder Platin(II)-bis(benzonitril)-chlorid in einem mäßig polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel her. Bevorzugt verwendet man dazu halogenierte Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlor-ethan oder aromatische Lösungsmittel wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder Gemische aus den genannten Lösungsmitteln.
- 25 Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel I als Katalysatoren oder Lösungen derselben für organische Reaktionen, insbesondere für Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen, bei denen zumindest eine neue chemische Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen geknüpft
- 30 wird. Neben diesen C-C-verknüpfenden Reaktionen eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch als Katalysatoren für organische Reaktionen, bei denen neue Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatomen geknüpft werden.
- Bei den durch die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe katalysierten Kupplungsreaktionen können Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen gleicher oder unterschiedlicher Hybridisierung geknüpft werden. Die zu verknüpfenden Kohlenstoffatome können unabhängig voneinander jeweils  $\text{sp}$ -,  $\text{sp}^2$ - oder  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sein. Dies umfasst alle Kupplungsreaktionen zwischen

Kohlenstoffatomen, die Bestandteil eines Alkyl-, Alkenyl-, Alkin- oder Aryl- bzw. Hetarylsystems sind.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren für Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Stephens-Castro-Sonogashira-Reaktionen und Stille-Kupplungen und weitere Kupplungsreaktionen, die in der einschlägigen Fachliteratur ausführlich beschrieben sind und bei denen üblicherweise in organischen Lösungsmitteln lösliche Übergangsmetallkomplexe, speziell solche der Übergangsmetalle Pd, Pt, Ni, Cu eingesetzt werden. Sie zeichnen sich dabei durch eine außerordentlich hohe katalytische Aktivität sowie durch hohe Temperaturbeständigkeit aus. Letzteres ermöglicht ihren Einsatz bei hohen Reaktionstemperaturen, die insbesondere bei der Umsetzung wenig reaktiver Substrate vorteilhaft ist.

Wie bei Kupplungsreaktionen üblich, können auch die durch die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen katalysierten Kupplungsreaktionen durch eine Vielzahl von Reagenzien, Additiven und Promotoren optimiert werden. So werden Heck-Olefinierungen und Suzuki-Reaktionen üblicherweise unter Einsatz einer Hilfsbase wie z.B. Tri-n-butylamin, Natriumacetat, Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat beschleunigt. Weitere übliche Additive oder Promotoren, deren Funktion teilweise noch nicht erklärt werden kann, sind z.B. Tetraphenylphosphoniumchlorid ( $\text{Ph}_4\text{PCl}$ ) oder Tetra-n-butyl-ammoniumchlorid ( $\text{Bu}_4\text{NCl}$ ).

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung ohne sie jedoch auf die genannten speziellen Ausführungsformen zu beschränken:

Beispiele:

Beispiel 1: Synthese von N-Alkylamidinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift A

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben wurden 60 mmol eine primären Amins und 40 ml absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wurde auf 78°C abgekühlt, und unter Rühren wurden 37,5 ml (60 mmol) n-Butyllithium (1,6 M Lösung in n-Hexan) zuge tropft. Man ließ auftauen und rührte weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Bei -78°C wurden unter kräftigem Rühren langsam 60 mmol des jeweiligen Nitrils zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stunde bei -78°C gerührt, dann ließ man auftauen und hydrolysierte durch Zugabe von 40 ml Methanol und 40 ml Wasser. Die organische Phase wur-

de abgetrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift B

5

Es wurden 0,15 mol aromatisches Nitril und 20 g (0,15 mol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 0,15 mol des primären Amins zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde auf 180°C erhitzt. Die Schmelze wurde langsam auf eine 0°C kalte Lösung aus 5 ml konzentrierter Salzsäure und 400 ml Wasser gegossen. Nach Zugabe von 5 g

10 Aktivkohle wurde weitere 20 Minuten unter Kühlung im Wasserbad gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde in eine stark gerührte 0°C kalte Lösung aus 55 g Natriumhydroxid in 300 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlorhexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

15

#### Beispiel 2: Acylierung von N-Alkylamidinen

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift A

20 20 mmol N-Alkylamidin wurden in 25 ml 2 M Natronlauge vorgelegt. Bei 0°C tropfte man unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 19 mmol Acylchlorid und 10 ml Aceton zu. Anschließend rührte man weitere 1,5 Stunden bei einer Temperatur von weniger als 10°C. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### 25 Allgemeine Arbeitsvorschrift B

10 mmol N-Alkylamidin und 10 ml 2 M Natronlauge wurden vorgelegt. Bei 0°C tropfte man unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 9,5 mmol Acylchlorid und 5 ml Aceton zu. Anschließend rührte man weitere 1,5 Stunden bei einer Temperatur von weniger als 10°C. Die organische Phase

30 wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

#### Beispiel 3: Herstellung von Bis(N-pivaloyl-N'-n-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

35 26 mg (0,1 mmol) N-Pivaloyl-N'-n-butylbenzamidin und 19 mg (0,05 mmol) Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid wurden in 1,5 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde mit 10 ml Diethylether überschichtet. Innerhalb von einigen Stunden bildeten sich gelbe, quaderförmige Kristalle. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Man erhielt 31 mg (0,044 mmol, 89 % d. Th.) Bis(N-pivaloyl-N'-n-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid.

Schmelzpunkt: 227°C (Zersetzung)

5 Beispiel 4: Herstellung von Bis(N-pivaloyl-N'-n-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

25 mg (0,1 mmol) N-Pivaloyl-N'-n-propylbenzamidin und 19 mg (0,05 mmol) Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid wurden in 1 ml Chloroform gelöst. Nach 30 Minuten wurde mit 12 ml Diethylether überschichtet. Die Lösung wurde bei 35°C gelagert. Gelbe, rautenförmige Kristalle bildeten sich. Nach drei Tagen war die Kristallisation abgeschlossen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

10

Man erhielt 27 mg (0,04 mmol, 81 % der Th.) Bis(N-pivaloyl-N'-n-propylbenzamidin)-palladium(II)-chlorid.

Schmelzpunkt 237°C (Zersetzung)

15

Beispiel 5: Herstellung von Bis(N-(4-methylbenzoyl)-N'-n-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

28 mg (0,1 mmol) N(4-Methylbenzoyl)-N'-n-propylbenzamidin und 19 mg (0,05 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid wurden in 0,5 ml Chloroform gelöst. Nach 30 Minuten wurden unter Rühren 2 ml Diethylether zugefügt. Die Lösung wurde mit 10 ml Diethylether überschichtet. Innerhalb von 3 bis 5 Tagen kristallisierte das Produkt aus. Die Kristallisation wurde nach zwei Wochen abgebrochen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

20

Man erhielt 27 mg (0,040 mmol, 81 % der Th.) Bis(N-(4-methylbenzoyl)-N'-n-propylbenzamidin)-palladium(II)-chlorid in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle.

25

Schmelzpunkt 204°C (Zersetzung)

Beispiel 6: Katalyse der Heck-Reaktion

30 Die Heck-Kupplungen wurden unter Standard-Reaktionsbedingungen durchgeführt, die in der Literatur beschrieben sind. Zur Durchführung der Kupplungsreaktion wurde eine Lösung aus Arylbromid und 1,0 bis 1,4 Äquivalenten Olefin im hochsiedenden Lösungsmittel Dimethylacetamid mit 1,2 Äquivalenten Hilfsbase und 2 mol% Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 bis 140°C erwärmt. Regelmäßig wurden Proben für die Gaschromatographie (GC) entnommen, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Nach ein bis sieben Tagen wurde die Reaktion abgebrochen. Die Produktionsausbeute wurde per GC unter Verwendung eines internen Standards (Diethylenglykol-di-n-butylether) ermittelt. Als einfache Mustersubstrate wurden Brombenzol und Styrol gewählt, das Reaktionsprodukt ist unsubstituiertes trans-Stilben.

35

Phasentransferkatalysatoren können in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen als Promotor wirken. Der Einfluß von Tetra-n-butylammoniumbromid ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ) und Tetraphenylphosphoniumchlorid ( $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ ) auf die Ausbeute der Kupplungsreaktion wurde in mehreren Versuchen untersucht.

Die Heck-Kupplung wurde bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen, Reaktionstemperaturen und teilweise unter Zusatz von Promotoren durchgeführt. Als Substrate wurden Brombenzol und Styrol verwendet und zu Stilben umgesetzt. Als Hilfsbasen dienten Tri-n-butylamin ( $\text{Bu}_3\text{N}$ ) und Natriumacetat ( $\text{NaOAc}$ ). Einen Überblick über mehrere Katalyseansätze gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Heck-Reaktion mit Katalysator Bis(N-pivaloyl-N'-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

Nr.	Äquivalente Olefin	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	1,4	$\text{Bu}_3\text{N}$	140°C, 6 d	9
2	1,0	$\text{Bu}_3\text{N}$	100°C, 7 d	12
3	1,4	$\text{NaOAc}$	100°C, 5 d	< 1
4	1,4	$\text{NaOAc}$	140°C, 2 d	87
5	1,4	$\text{NaOAc}$	140°C, 2 d 1 mol% $\text{Ph}_4\text{PCl}$	73
6	1,4	$\text{NaOAc}$	140°C, 2 d 20 mol% $\text{Bu}_4\text{NCl}$	81

#### Beispiel 7: Katalyse der Suzuki-Reaktion

Es wurde die Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure (Dihydroxyphenylboran) zu Biphenyl untersucht. Die typischen Reaktionsbedingungen wurden an Studien zur Suzuki-Reaktion angelehnt, die der aktuellen Literatur entnommen wurden.

Zur Durchführung der Suzuki-Kreuzkupplung wurde ein Gemisch aus Brombenzol und 1,2 Äquivalenten Benzolboronsäure in Toluol mit 2 Äquivalenten Hilfsbase Bis(N-pivaloyl-N'-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid und als Katalysator versetzt. Die Reaktionen wurden bei 85 bis 110°C durchgeführt. Zur Überwachung des Reaktionsverlaufs, wurden regelmäßig Proben für die Gaschromatographie (GC) entnommen. Nach einer bis 72 Stunden wurden die Reaktionen

abgebrochen. Die Produktausbeuten wurden per GC unter Verwendung des internen Standards Diethylenglykol-di-n-butylether ermittelt.

- 5 Tabelle 2 fasst die Versuche zur Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure zu Biphenyl unter Katalyse von Bis(N-pivaloyl-N'-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid zusammen.

Tabelle 2: Suzuki-Reaktion von Brombenzol mit Benzolboronsäure unter Katalyse von Bis(N-pivaloyl-N'-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

Nr.	Katalysator konzentration	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen*	Ausbeute [%]	TON**
1	0,4 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C, 1 h	> 99	250
2	0,5 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50°C, 48 h	86	172
3	0,1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C, 3 h	87	870
4	0,1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C, 24 h	92	920
5	0,1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C, 72 h	41	4100
6	0,1 mol%	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C, 48 h	35	3500
7	0,1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C, 24 h	94	9400
8	0,0017 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C, 4 h	97	58000
9	4,5·10 <sup>-4</sup> mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C, 3 h	98	218000

10

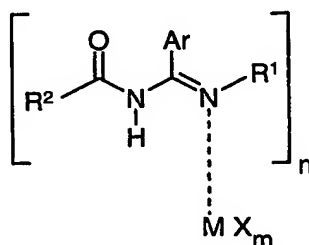
\*) Kupplung von 1,0 Äquivalenten Brombenzol und 1,2 Äquivalenten Benzolboronsäure, Verwendung von 2,0 Äquivalenten Hilfsbase;

\*\*) Umsatzzahl (TON) = mol (Produkt)/mol (Katalysator)



## Patentansprüche:

## 1. N'-substituierte N-Acylamidin-Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I



5

in der

10 M für ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt

X für Cl, Br, Triflat, Methansulfonat oder p-Toluolsulfonat

15 m für 0, 1 oder 2,

n für 1, 2 oder 3

stehen und die Reste folgende Bedeutung haben:

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, ein aromatischer Rest mit 6 bis 14 Ringgliedern, der direkt oder über eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe gebunden ist, wobei die

25 genannten Reste einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, OR<sup>3</sup>, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, Halogen, Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl tragen können,

30 R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch O, NH oder NR<sup>9</sup> ersetzt ist,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis

C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch O, NH oder NR<sup>9</sup> ersetzt ist und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bzw. R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils gemeinsam auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, wobei y eine ganze Zahl von 4 bis 7 ist, bedeuten können;

5

R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl,

10

Ar C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder Hetaryl mit 5 bis 10 Ringgliedern, wobei die genannten Reste durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, COOR<sup>6</sup>, Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, OR<sup>3</sup> und/oder Halogen substituiert sein können.

15

2. Übergangsmetallkomplexe der Formel I gemäß Anspruch 1, in der M für ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe Ru, Rh, Os, Ir, Pd oder Pt steht.

3. Übergangsmetallkomplexe der Formel I gemäß Anspruch 1, in der M für Pd oder Pt steht und m bzw. n 2 bedeuten.

20

4. Übergangsmetallkomplexe der Formel 1 gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, in der

25

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl stehen, wobei die genannten Reste durch ein bis drei Halogenatome und/oder einen oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Trifluormethyl- und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysubstituenten substituiert sein können, und

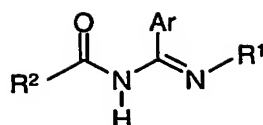
30

Ar C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringgliedern bedeutet, wobei die genannten Reste durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy-, Trialkylsilyl- bzw. Diarylalkylsilyl- und/oder Trifluormethyl-Substituenten und/oder Halogen substituiert sein können.

35

5. Verfahren zur Herstellung von N'-substituierten N-Acylamidin-Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen N'-substituierten N-Acylamidin-Liganden der Formel III

18



III

und eine das gewünschte Zentralatom M nach Formel I enthaltende Übergangsmetall-  
verbindung in einem organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch von verschie-  
denen organischen Lösungsmitteln löst und die N'-substituierten N-Acyamidin-  
Übergangsmetallkomplexe durch Zugabe eines weiteren, vom zunächst eingesetzten  
Lösungsmittel verschiedenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs, zur  
Kristallisation bringt.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als erstes Lösungsmittel ein halogeniertes oder aromatisches Lösungsmittel oder ein Gemisch von verschiedenen halogenierten oder aromatischen Lösungsmitteln verwendet und zur Kristallisation ein etherisches Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisch zusetzt.
  7. Verwendung von N'-substituierten N-Acyamidin-Übergangsmetallkomplexen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Katalysatoren.
  8. Verwendung nach Anspruch 7 für Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, bei denen mindestens eine neue Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen geknüpft wird.
  9. Verwendung nach Anspruch 7 und 8 für Übergangsmetallkatalysierte Olefinierungs-, Alkinylierungs-, Arylierungs- oder Diarylkupplungsreaktionen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent Classification No.  
PCT/EP 03/13467

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F15/00 C07F15/04 B01J31/00 C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F B01J C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HIRAKI, KATSUMA ET AL: "Formation of N-imidoylimidatoruthenium(II) complexes via ruthenium-promoted hydration of nitriles" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY (1996), (3), 291-8, 1996, XP008028007 the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2004

Date of mailing of the international search report

04/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Patentzeichen  
PCT/EP 03/13467

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F15/00 C07F15/04 B01J31/00 C07B61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F B01J C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HIRAKI, KATSUMA ET AL: "Formation of N-imidoylimidatoruthenium(II) complexes via ruthenium-promoted hydration of nitriles" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY (1996), (3), 291-8, 1996, XP008028007 das ganze Dokument	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L